

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 731 116 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
11.09.1996 Patentblatt 1996/37

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08F 220/14**, C08F 265/06,  
C08L 33/12

(21) Anmeldenummer: **96102958.4**

(22) Anmeldetag: **28.02.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

(30) Priorität: **07.03.1995 DE 19507875**

(71) Anmelder: **RÖHM GMBH**  
**64293 Darmstadt (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Krieg, Manfred, Dr.**  
**64289 Darmstadt (DE)**  
• **Ittmann, Günther**  
**64823 Gross-Umstadt (DE)**

### (54) Verfahren zur Herstellung hochgefüllter Kunststoffe

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochgefüllter Kunststoffe auf Polymethylmethacrylatbasis nach dem Gießverfahren, ausgehend von einer Polymervorstufe PVS aus Methylmethacrylat und einem Polymethylmethacrylat-Praepolymerisat, die durch Zusatz mindestens eines partikelförmigen anorganischen Füllstoffs FS in Anteilen von 30 bis 80 Gew.-% (bezogen auf die Füllstoff-Suspension) unter hochtourigem Rühren in eine Füllstoff-Suspension FSS überführt und unter Zusatz mindestens eines radikalischen Initiators in einer geeigneten Form polymerisiert wird, wobei man der Füllstoffsuspension FSS verschiedenfarbiges, gefülltes, gemahlenes Polymermaterial GP in Mengen von 1 bis 20 Gew.-Teilen (bezogen auf die Füllstoff-Suspension FSS) unter Rühren zusetzt, mit der Maßgabe, daß die Dichte des Mahlgutmaterials GP genau an die Dichte der Füllstoffsuspension angepaßt wird und daß der polymere Bestandteil des Mahlgutmaterials GP hochvernetzt ist.

EP 0 731 116 A2

## Beschreibung

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochgefüllter Kunststoffe auf Polymethylmethacrylatbasis, insbesondere mit Granitcharakter.

### Stand der Technik

Hochgefüllte Gießharzformkörper mit Granitcharakter, insbesondere auf PMMA-Basis haben auf dem Sanitär- und dem übrigen Haushaltssektor eine ganz erhebliche Bedeutung erlangt. Der Gehalt an mineralischem Füllmaterial liegt dabei üblicherweise im Bereich 30 - 80 Gew.-%.

Entsprechende Herstellungsverfahren sind z.B. in den DE-A 26 27 081, US-A 4,159,301, WO 90/01 470, WO 91/11 404 angegeben worden.

Die DE-A 26 27 081 sieht die Anwendung zweier Partikelarten in regelloser Verteilung vor, nämlich von farbigen bzw. ungefärbten undurchsichtigen Partikeln einerseits und farbigen oder ungefärbten durchsichtigen oder transparenten Teilchen andererseits, wobei beide Teilchenarten in der kleinsten Abmessung eine Mindestteilchengröße von > 200 µm aufweisen.

Die JP-A 02,202,445 (Chem. Abstr. 114, 8000t) empfiehlt zur Herstellung von Platten mit Granitcharakter die Extrusionsbeschichtung von thermoplastischen Tafeln mit einer Schicht mit einem Gehalt an Metallpulver und Weißpigment. Granitcharakter wird bei Küchenspülen und Sanitärartikeln aus Acrylharz auch durch Anwendung von Granit-Füllstoffteilchen erreicht (vgl. Modern Plastics International, Sept. 1991, pg. 32). Die so hergestellten Objekte haben eine hohe Füllstoffkonzentration in Oberflächennähe.

Meist geht man bei der Herstellung von Objekten aus hochgefülltem PMMA von einer flüssigen Polymervorstufe aus, der das Füllmaterial zugesetzt und die dann radikalisch nach dem Typus einer Kammerpolymerisation zur Polymerisation gebracht wird.

Bewährt hat sich die Herstellung ausgehend von einer Polymervorstufe aus 70 bis 95 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 5 bis 30 Gew.-Teilen eines PMMA-Praepolymerisats PP und gegebenenfalls bis ca. 5 Gew.-Teilen eines vernetzenden Monomeren und gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-Teilen eines Silanisierungsmittels SIM. Zu einer derartigen Polymervorstufe werden unter hochtourigem Rühren partikelförmige anorganische Füllstoffe, insbesondere Aluminiumhydroxid bzw. Aluminiumoxidhydrat in Anteilen von 30 bis 80 Gew.-% (bezogen auf die gebildete Füllstoffsuspension FSS zugegeben und gleichmäßig verteilt.

### Aufgabe und Lösung

Eine übliche Art der Einfärbung von granitartigem Polyacrylatmaterial besteht darin, in eine hochgefüllte Füllstoff-Suspension FSS verschiedenfarbige Mahlgut-

teilchen mit Teilchendurchmessern bis ca. 5 mm Durchmesser einzurühren und daran anschließend die Polymerisation vorzunehmen. Als derartig verschiedenfarbige Mahlgutteilchen bieten sich vorteilhaft solche aus dem gehärteten, gefüllten Polymermaterial selbst an, beispielsweise gemahlenes Recycling-Material. Die praktische Erfahrung lehrt jedoch, daß im Falle der Einarbeitung von gefülltem, gemahlenem PMMA-Polymermaterial wenigstens zwei gravierende Probleme auftreten:

- Die Mahlgutteilchen sedimentieren in Abhängigkeit von ihrer Teilchengröße und der Dauer bis zum Erreichen des Gelzustands der Polymerisation in stark unterschiedlicher Weise, so daß eine reproduzierbare Struktur nicht erreicht werden kann.
- Die Mahlgutteilchen aus Recyclat quellen in der Füllstoff-Suspension FSS so schnell an, daß der eintretende Viskositätsanstieg das Verfüllen in die Polymerisationskammern nahezu unmöglich macht und bestenfalls eine verwaschene Struktur entsteht.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die Einarbeitung von gefülltem, gemahlenem Polymermaterial gestattet unter Vermeidung der oben genannten Probleme und der daraus resultierenden nachteiligen Folgen für das gebildete Polymermaterial.

Die Lösung der vorliegenden Aufgabe im Rahmen der vorliegenden Erfindung beruht auf einer Kombination zweckmäßiger Maßnahmen.

1. Das Mahlgutmaterial wird in seiner Dichte genau an die Dichte der Füllstoff-Suspension FSS angepaßt. Dadurch wird die Sedimentation auch über längere Zeiten hinweg verhindert und es findet auch keine unterschiedlich starke Sedimentation von unterschiedlich großen Teilchen (keine "Klassierung") statt. Die Dichteanpassung wird zweckmäßig gesteuert über die Füllstoffkonzentration im Mahlgut.

2. Zur Vermeidung des Viskositätsanstiegs innerhalb der Verarbeitungszeit wird das Mahlgutpolymer mit ca. 10 Gew.-% mindestens eines vernetzenden Monomeren vernetzt.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung hochgefüllter Kunststoffe auf Polymethylmethacrylatbasis nach dem Gießverfahren, ausgehend von einer Polymervorstufe PVS aus Methylmethacrylat und einem Polymethylmethacrylat-Praepolymerisat, die durch Zusatz mindestens eines partikelförmigen anorganischen Füllstoffs FS in Anteilen von 30 bis 80 Gew.-% (bezogen auf die Füllstoff-Suspension) unter hochtourigem Rühren in eine Füllstoff-Suspension FSS überführt und unter Zusatz mindestens eines radikalischen Initiators in einer geeigneten Form polymerisiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß man der Füllstoff-

Suspension FSS verschiedenfarbiges, gefülltes, gemahlenes Polymermaterial GP in Mengen von 1 bis 20 Gew.-Teilen (bezogen auf die Füllstoff-Suspension FSS) unter Rühren zusetzt, mit der Maßgabe, daß die Dichte des Mahlgutmaterials GP genau an die Dichte der Füllstoffsuspension angepaßt wird und daß der polymere Bestandteil des Mahlgutmaterials GP vernetzt ist.

Das Mahlgut GP hat in der Regel einen Teilchendurchmesser im Bereich von 0,02 bis ca. 5 mm. Es wird im allgemeinen aus gleichartigem polymerisiertem Material gewonnen, wie dasjenige, aus dem die Füllstoff-Suspension FSS gebildet wird, allerdings unter Beachtung der beanspruchten Merkmale hinsichtlich Dichteanpassung und Vernetzung.

Die Dichteanpassung wird gesteuert über die Füllstoffkonzentration im Mahlgut. Als beispielhafte Ausführung sei etwa genannt eine Konzentration an Aluminiumhydroxid als partikelförmigem anorganischem Füllstoff FS in der Füllstoff-Suspension FSS von 66 Gew.-%, während sich im Mahlgutmaterial GP ca. 40 - 45 Gew.-% desselben befinden.

Die Herstellung des polymeren Mahlgutmaterials GP erfolgt nach im wesentlichen gleichem Verfahren wie die Herstellung des PMMA-Basismaterials und es kommen im Prinzip die gleichen Monomeren zur Anwendung, wobei jedoch das Mahlgutmaterial GP stets durch Zusatz eines oder mehrerer vernetzender Monomere vernetzt ist. Als Vernetzer dienen an sich übliche, mehrere polymerisationsfähige Reste im Molekül enthaltende Monomere, wie z.B. die (Meth)acrylsäureester mehrwertiger Alkohole oder Allylester (vgl. H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1986). Genannt seien z.B. Glykoldimethacrylat, 1,4-Butandiolmethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Glykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat.

Der Anteil an vernetzenden Monomeren liegt dabei relativ hoch, im allgemeinen bei mindestens 1 Gew.-% und bis zu 20 Gew.-%, beispielsweise um 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren. Im unvernetzten Zustand liegt das Molekulargewicht im Bereich  $2 \times 10^5$  bis  $5 \times 10^6$  Dalton.

Als Füllstoffe FS eignen sich auch hier die einschlägig für Gießharze verwendeten feinteiligen anorganischen Materialien. Der Gehalt an den Füllstoffen FS wird so bemessen, daß das Mahlgutmaterial GP genau die Dichte der Füllstoff-Suspension FSS besitzt. Das polymere Mahlgutmaterial GP wird vorteilhaft aus zweckmäßig eingefärbtem Polymerisat gewonnen. Als Farbmittel FM können dabei Pigmente oder Farbstoffe der einschlägig verwendeten Art angewendet werden.

Als Beispiele seien Eisenoxid, Titandioxid, Zinkweiß, Ultramarinblau, Cu-Phthalocyanine und Ruß genannt. Die Pigmente können auch als vorgebildete Dispersionen mit Hilfe geeigneter Dispergiermittel in die Praepolymerphase eingebracht werden. Im allgemeinen liegt der Gehalt an den Farbmitteln FM im Bereich 0,2 bis 5 Gew.-% bezogen auf das dem Mahlgutmaterial

GP zugrundeliegende Polymer.

Die Herstellung der Füllstoff-Suspension FSS erfolgt zweckmäßig in an sich bekannter Weise (vgl. EP-B 218 866; DE-A 42 25 309). Als Praepolymerisat kommen z.B. die einschlägig verwendeten PMMA-Polymerisate infrage, die gegebenenfalls untergeordnete Anteile an zweckmäßig ausgewählten Comonomeren, wie weitere Acryl- und/oder Methacrylsäureester, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester enthalten können. Der Anteil der Praepolymerisate liegt bei 5 - 30 Gew.-% bezogen auf die Gesamtheit der polymerisationsfähigen Materialien. Ferner kann die Füllstoff-Suspension FSS noch an sich bekannte vernetzende Monomere enthalten, beispielsweise solche mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Vinylgruppen im Molekül (vgl. H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Steie 184, Springer-Verlag, 1967), wobei exemplarisch Ethylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butandiolmethacrylat, Triglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, bzw. die entsprechenden Acrylate so wie Allylverbindungen wie Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat genannt seien. Der Gehalt an vernetzenden Monomeren in der Füllstoff-Suspension FSS liegt im allgemeinen bei 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf den Monomergehalt.

Die Füllstoff-Suspension FSS hat (bezogen auf Praepolymerisat plus Monomere) einen Gehalt von über 60 Gew.-%, speziell von 80 bis 100 Gew.-% an Methylmethacrylat. Als Comonomere können, wie bereits ausgeführt, weitere mit MMA copolymerisierbare Monomere verwendet werden, beispielsweise die schon genannten (Meth)acrylsäureester sowie Vinylaromaten und heterocyclischen Vinylverbindungen, so z.B. Styrol, ringsubstituierte Styrole,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinylester wie Vinylacetat oder Vinylpropionat. Im allgemeinen überwiegt neben MMA der Anteil der (Meth)acrylsäureester und der vernetzenden Monomeren, die zusammen mit MMA vorteilhaft bis 100 Gew.-% der gesamten Polymervorstufe ausmachen können. Besonders günstig ist ein Gemisch aus dem Monomeren Methylmethacrylat und einem vernetzenden Monomeren, wie beispielsweise Glykoldimethacrylat, wobei das Gewichtsverhältnis vorteilhaft zwischen 95 : 5 und 99,9 : 0,1 liegt. Vielfach enthält die Polymervorstufe PVS die Monomeren, die auch das Praepolymerisat bilden und in denselben Proportionen, sie können aber auch verschieden sein. Vorzugsweise sind die Praepolymerisate in den Monomeren gelöst, sie können aber auch darin dispergiert sein. In der Regel haben die Praepolymerisate mittlere Molekulargewichte  $M_w$  im Bereich zwischen  $2 \times 10^4$  und  $8 \times 10^5$  Dalton (Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie, vgl. hierzu: H.F. Mark et.al. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, Seiten 1 bis 19, J. Wiley, 1987). Beispielsweise kann das Praepolymerisat ein Copolymerisat aus Methylmethacrylat und Methylacrylat im Gewichtsverhältnis 9 : 1 mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  von etwa  $2,5 \times 10^5$  Dalton sein.

Als partikelförmige anorganische Füllstoffe FS kommen in erster Linie Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide bzw. Aluminiumoxidhydrate infrage. Gegebenenfalls können noch weitere an sich bekannte partikelförmige Füllstoffe wie Erdalkalioxide, Siliciumoxid und/oder Titanoxid in verschiedenen Modifikationen, Tone, Silikate, Metalle oder Metallegierungen, Metall-Oxide, synthetische Materialien wie Keramik, Glasmehl, Porzellan, Schlacke oder feinverteiltes Siliciumdioxid, Quarze, Koalin, Talkum, Glimmer, Feldspat, Apatit, Baryte, Gips, Kreide, Kalkstein, Dolomit oder Gemische der vorstehend genannten Komponenten zur Anwendung kommen.

Zweckmäßig wird bei den anorganischen Füllstoffen eine mittlere Korngröße der Füllstoffteilchen von 100  $\mu\text{m}$  (Durchmesser), vorzugsweise von 75  $\mu\text{m}$  nicht überschritten.

Bei einer besonderen Ausführungsart stellt der Füllstoff ein Gemisch aus mindestens 2 Komponenten dar, deren mittlere Durchschnitts-Korngrößen solchermaßen beschaffen sind, daß ein Größenverhältnis zwischen den mittleren Durchschnittsgrößen der großen Füllstoffteilchen und denjenigen der kleinen Füllstoffteilchen zwischen 10 : 1 und 2 : 1, bevorzugt zwischen 6 : 1 und 4 : 1 vorliegt. Füllstoffteilchen mit einer Korngröße < 0,1  $\mu\text{m}$  sollen dabei nicht mehr als 10 % des Volumens aller Füllstoffteilchen ausmachen. Die Teilchengröße wird gemäß den üblichen Verfahren bestimmt, wobei zur Teilchengrößenbestimmung als Durchmesser die jeweils größten Abmessungen der Partikel herangezogen werden (vgl. beispielsweise B. Scarlett, Filtration & Separation, Seite 215, 1965). Das Mengenverhältnis zwischen großen und kleinen Füllstoffteilchen liegt im allgemeinen zwischen 4 : 1 und 1 : 4, bevorzugt zwischen 2 : 1 und 1 : 2, besonders bevorzugt bei 1 : 1.

Bevorzugt ist der anorganische Füllstoff so beschaffen, daß das ausgehärtete Gießharz einen elastischen Schermodul von wenigstens 5  $\text{GNm}^{-2}$ , bevorzugt von wenigstens 10  $\text{GNm}^{-2}$  aufweist, wobei bei der Einstellung der mechanischen Eigenschaften die vorgesehene Anwendung der Gießharze im Auge zu behalten ist.

Der Füllstoffanteil an den Gießharzen der vorliegenden Erfindung beträgt vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%. Im allgemeinen wird ein Anteil von 80 Gew.-% nicht überschritten, wobei als Richtwert ein Füllstoffgehalt der Gießharze von 50 bis 80 Gew.-% angegeben sei. Die Herstellung der Füllstoffe in den zweckmäßigen Korngrößen kann nach den bekannten Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Brechen und Mahlen.

#### Die Herstellung der Gießharz-Suspensionen

Zweckmäßigerweise geht man bei der Herstellung der Gießharz-Suspensionen von der flüssigen Polymervorstufe aus, welche die Monomeren und die Praepolymerisate enthält und welche die flüssige organische Phase bildet.

In die organische Phase wird nun mit Hilfe mechanischer Dissolver der anorganische Füllstoff FS eingetra-

gen. Bei Anwendung von Fraktionen verschiedener Partikelgröße können die Füllstoffteilchen-Fractionen einzeln zugegeben werden, wobei die Reihenfolge der Zugabe der Füllstoffteilchen unterschiedlicher Größe nicht festgelegt ist. Der Vorgang ist in der Regel nach 10 Minuten abgeschlossen. Danach wird die Suspension über einen Zeitraum von etwa 10 Minuten am Dissolver oder einem äquivalenten Dispergieraggregat dispergiert, wobei die Umlaufgeschwindigkeit des Dissolvers etwa 10 bis 20 Meter pro Sekunde beträgt. Im allgemeinen werden die anorganischen Füllstoffe der organischen Phase solchermaßen zugegeben, daß die Viskosität nicht über einen Wert von etwa 10 Pa s steigt. Der Zusatz des Mahlgutmaterials GP geschieht zweckmäßigerweise bei Raumtemperatur zusammen mit den Polymerisationshilfsmitteln. Polymerisationshilfsmittel, wie an sich bekannte Polymerisationsinitiatoren werden in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Monomeren M der Suspension FSS zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden Radikalbildner eingesetzt, deren Zerfall in Radikale thermisch oder durch Redox-Prozesse induziert werden kann. Grundsätzlich sind alle diejenigen geeignet, die bereits bei tiefen Temperaturen einen hohen Radikalstrom liefern (vgl. J. Brandrup, E.H. Immergut, "Polymer Handbook" 3rd. Ed., Kapitel III, Seiten 1 bis 65, J. Wiley, 1989). Zweckmäßigerweise erfolgt der Zusatz der Initiatoren erst kurz vor dem Verfüllen und Aushärten der Gießharz-Suspensionen.

Gegebenenfalls ist es von Vorteil, wenn die Gießharz-Suspension innere und/oder äußere Trennmittel enthält, die das Anhaften des gehärteten Gießharzes an der Form verhindern und eine gute Oberflächenbeschaffenheit der Gießharz-Formteile bewirken. Beispiele für innere Trennmittel sind Fettsäuren sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze und Alkylphosphate sowie deren neutralisierte Derivate. Zu geeigneten äußeren Formtrennmitteln gehören auf den Formen befindliche Überzüge, beispielsweise aus Polytetrafluor-ethylen, Polyorganosiloxan oder Polyvinylalkohol.

#### Herstellung der Gießharz-Formkörper

Die mit dem Polymerisationsinitiator versetzte, erfindungsgemäße Gießharz-Suspension läßt sich beispielsweise sehr gut in die üblichen Gießformen vergießen. Vorteilhafterweise wird die Suspension vor dem Verfüllen evakuiert. Die Härtung [= Polymerisation der organischen Phase B)] erfolgt vorzugsweise thermisch, beispielsweise durch Erhitzen auf 50 bis 80 Grad C während 20 bis 60 min, wobei die Härtung unter Anwendung von Druck wie auch ohne Druck verlaufen kann.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Gießharz-Suspensionen lassen sich die vielfältigen Formen füllen und eine technisch einwandfreie Polymerisation durchführen. Auf diese Weise können Platten, Schüsseln, Waschbecken, Spülbecken, WC-Becken, Formkörper für Bauindustrie, Maschinenfundamente, Behälter u.a. hergestellt wer-

den.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist die kontinuierliche Plattenherstellung auf einem Förderband. Dabei wird die mit einem geeigneten Polymerisationsinitiator versetzte Gießharz-Suspension auf ein laufendes Förderband mit seitlichen Begrenzungen aufgebracht, wobei sie sich aufgrund ihrer niedrigen Viskosität und ihrer geringen Strukturviskosität schnell verteilt und nivelliert. Danach wird die Oberfläche der Suspension mit einem zweiten Metallband abgedeckt. Die Härtung der Suspension kann thermisch entweder durch Heizen der beiden Metallbänder erfolgen oder bei Verwendung geeigneter Redox-Initiatoren auch ohne Fremdheizung durchgeführt werden.

Die Restmonomeregehalte der gehärteten Gießharze liegen unterhalb 1 Gew.-% bezogen auf den Gesamtmonomerenanteil, bevorzugt unter 0,5 Gew.-%.

#### Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

Die erfindungsgemäßen Gießharz-Suspensionen lassen sich sehr gut in die üblichen Gießformen vergießen. Damit wird eine große Formenvielfalt, insbesondere mit komplizierten Formen, zugänglich, wobei eine einwandfreie und vollständige Polymerisation gewährleistet ist.

Die konsequente Umsetzung der vorgängig geschilderten Maßnahmen führt im Gießverfahren - auch bei Standzeiten der flüssigen Phase von beispielsweise 2 Stunden - zu einem gefüllten Polymerisat mit **einheitlicher** Struktur auf Ober- und Unterseite der gebildeten Platten. Die Möglichkeit der Verwendung von Ober- und Unterseite einer Platte, vorzugsweise einer solchen mit Granitcharakter stellt einen nicht unerheblichen technischen Vorteil dar.

#### BEISPIELE

##### Beispiel 1

Herstellung der hochgefüllten Kunststoff-Platte mit Granit-Charakter

In 296,99 g MMA und 0,01 g 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol werden 30 g eines PMMA-Perlpolymerisats mit  $\eta_{\text{spez/c}} = 130 - 140$  (PLEXIGUM® M920, Hersteller: Röhm GmbH) bei ca. 50 Grad C innerhalb 5 Stunden gelöst und danach auf Zimmertemperatur abgekühlt. In diesem Sirup werden 5,0 g Stearinsäure und 3,0 g Glykoldimethacrylat gelöst. Am Dissolver werden unter mäßigem Rühren 332,5 g ALCOA® C33 (Aluminiumhydroxid mit einer mittleren Teilchengröße von 45 µm), 332,5 g ALCOA® C333 (Aluminiumhydroxid mit einer mittleren Teilchengröße von 8 µm) und 5 g hochdisperses, amorphes Siliciumdioxid (Produkt AEROSIL® 200, Hersteller: Degussa) in den Sirup eingetragen. Danach wird die Suspension mit dem Dissolver mit 20 m/sec. ca. 10 Minuten dispergiert. Zu der Suspension rührt man mit einem Flügelrührer 90,2 g Mahlgut

gemäß Beispiel 2 und 19,8 g Mahlgut gemäß Beispiel 3 ein. Die Rührzeit beträgt im Normalfall ca. 30 Minuten, kann aber auch deutlich verlängert sein. Danach werden 5 g Bis-(4-tert.-butylcyclohexyl)-peroxidicarbonat und 1 g 2,2'-Azobis(isobutyronitril) gelöst und die eingeschlossenen Luftbläschen unter Anlegen eines Vakuums innerhalb sehr kurzer Zeit aus der Suspension entfernt.

Aus zwei hochglanzpolierten und verchromten Metallplatten (Dicke 4 mm) wird mit Hilfe einer runden PVC-Schnur (Durchmesser 4,2 mm) eine Kammer gebaut. In den Zwischenraum der Metallkammer wird die Suspension eingegossen und die Kammer verschlossen.

Die gefüllte Kammer wird in ein Wasserbad von 65 Grad C eingelegt. Die Polymerisationszeit beträgt 20 Minuten. Anschließend wird in einem Trockenschrank 30 Minuten bei 105 Grad C endpolymerisiert. Danach wird die Kammer entformt und der ausgehärtete Gießling entnommen. Der Plattengießling hat beidseitig hochglänzende Oberflächen, ist nicht durchgebogen und zeigt auf beiden Seiten einen visuell identischen Graniteffekt.

##### Beispiel 2

Herstellung von weißem Mahlgut

In 410 g MMA werden 80 g eines PMMA-Perlpolymerisats (PLEXIGUM® M920) und 0,01 g 2,4-Dimethyl-6-tert.-butylphenol bei ca. 50 Grad C innerhalb 5 Stunden gelöst und danach auf Zimmertemperatur abgekühlt. In diesem MMA/PMMA-Sirup werden 5,0 g Stearinsäure und 50 g Glykoldimethacrylat gelöst. Am Dissolver werden unter mäßigem Rühren 210 g Aluminiumhydroxid (Martinal® ON 310) und 210 g Martinal® OD der Fa. Martinswerke, 20 g hochdisperses, amorphes Siliciumdioxid (Aerosil® 200) und 15 g Titandioxid (TiO<sub>2</sub> RN 56, Hersteller: Kronos GmbH) in den Sirup eingetragen. Danach wird die Suspension mit dem Dissolver mit ca. 20 m/sec ca. 10 Minuten dispergiert. In der auf Raumtemperatur abgekühlten Suspension werden 1 g Bis-(4-tert.-butylcyclohexyl)-peroxidicarbonat gelöst und die eingeschlossenen Luftbläschen unter Anlegen eines Vakuums innerhalb sehr kurzer Zeit aus der Suspension entfernt.

Aus zwei hochglanzpolierten und verchromten Metallplatten (Dicke 4 mm) wird mit Hilfe einer runden PVC-Schnur (Durchmesser 6,0 mm) eine Kammer gebaut. In den Zwischenraum der Metallkammer wird die Suspension eingegossen und die Kammer verschlossen.

Die gefüllte Kammer wird in ein Wasserbad von 45 Grad C eingelegt. Die Polymerisationszeit beträgt 120 Minuten.

Anschließend wird in einem Trockenschrank 30 Minuten bei 105 Grad C endpolymerisiert. Danach wird die Kammer entformt und der ausgehärtete Gießling entnommen.

Der Gießling wird in kleine Stücke zerbrochen und diese

in einer geeigneten Mühle gemahlen. Danach werden die gewünschten Mahlgutfraktionen ausgesiebt.

#### Beispiel 3

#### Herstellung von schwarzem Mahlgut

Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 2, wobei anstelle von Titandioxid 15 g Eisen(III)oxid (Produkt BAYFEROX ® 318 M der Bayer AG) verwendet wird.

anorganischen Füllstoff FS Aluminiumhydroxid einsetzt.

7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man der Füllstoffsuspension FSS hochdisperses, amorphes Siliciumdioxid zusetzt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hochgefüllter Kunststoffe auf Polymethylmethacrylatbasis nach dem Gießverfahren, ausgehend von einer Polymervorstufe PVS aus Methylmethacrylat und einem Polymethylmethacrylat-Praepolymerisat, die durch Zusatz mindestens eines partikelförmigen anorganischen Füllstoffs FS in Anteilen von 30 bis 80 Gew.-% (bezogen auf die Füllstoff-Suspension) unter hochtourigem Rühren in eine Füllstoff-Suspension FSS überführt und unter Zusatz mindestens eines radikalischen Initiators in einer geeigneten Form polymerisiert wird,
 

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

125

130

135

140

145

150

155

160

165

170

175

180

185

190

195

200

205

210

215

220

225

230

235

240

245

250

255

260

265

270

275

280

285

290

295

300

305

310

315

320

325

330

335

340

345

350

355

360

365

370

375

380

385

390

395

400

405

410

415

420

425

430

435

440

445

450

455

460

465

470

475

480

485

490

495

500

505

510

515

520

525

530

535

540

545

550

555

560

565

570

575

580

585

590

595

600

605

610

615

620

625

630

635

640

645

650

655

660

665

670

675

680

685

690

695

700

705

710

715

720

725

730

735

740

745

750

755

760

765

770

775

780

785

790

795

800

805

810

815

820

825

830

835

840

845

850

855

860

865

870

875

880

885

890

895

900

905

910

915

920

925

930

935

940

945

950

955

960

965

970

975

980

985

990

995

1000

1005

1010

1015

1020

1025

1030

1035

1040

1045

1050

1055

1060

1065

1070

1075

1080

1085

1090

1095

1100

1105

1110

1115

1120

1125

1130

1135

1140

1145

1150

1155

1160

1165

1170

1175

1180

1185

1190

1195

1200

1205

1210

1215

1220

1225

1230

1235

1240

1245

1250

1255

1260

1265

1270

1275

1280

1285

1290

1295

1300

1305

1310

1315

1320

1325

1330

1335

1340

1345

1350

1355

1360

1365

1370

1375

1380

1385

1390

1395

1400

1405

1410

1415

1420

1425

1430

1435

1440

1445

1450

1455

1460

1465

1470

1475

1480

1485

1490

1495

1500

1505

1510

1515

1520

1525

1530

1535

1540

1545

1550

1555

1560

1565

1570

1575

1580

1585

1590

1595

1600

1605

1610

1615

1620

1625

1630

1635

1640

1645

1650

1655

1660

1665

1670

1675

1680

1685

1690

1695

1700

1705

1710

1715

1720

1725

1730

1735

1740

1745

1750

1755

1760

1765

1770

1775

1780

1785

1790

1795

1800

1805

1810

1815

1820

1825

1830

1835

1840

1845

1850

1855

1860

1865

1870

1875

1880

1885

1890

1895

1900

1905

1910

1915

1920

1925

1930

1935

1940

1945

1950

1955

1960

1965

1970

1975

1980

1985

1990

1995

2000

2005

2010

2015

2020

2025

2030

2035

2040

2045

2050

2055

2060

2065

2070

2075

2080

2085

2090

2095

2100

2105

2110

2115

2120

2125

2130

2135

2140

2145

2150

2155

2160

2165

2170

2175

2180

2185

2190

2195

2200

2205

2210

2215

2220

2225

2230

2235

2240

2245

2250

2255

2260

2265

2270

2275

2280

2285

2290

2295

2300

2305

2310

2315

2320

2325

2330

2335

2340

2345

2350

2355

2360

2365

2370

2375

2380

2385

2390

2395

2400

2405

2410

2415

2420

2425

2430

2435

2440

2445

2450

2455

2460

2465

2470

2475

2480

2485

2490

2495

2500

2505

2510

2515

2520

2525

2530

2535

2540

2545

2550

2555

2560

2565

2570

2575

2580

2585

2590

2595

2600

2605

2610

2615

2620

2625

2630

2635

2640

2645

2650

2655

2660

2665

2670

2675

2680

2685

2690

2695

2700

2705

2710

2715

2720

2725

2730

2735

2740

2745

2750

2755

2760

2765

2770

2775

2780

2785

2790

2795

2800

2805

2810

2815

2820

2825

2830

2835

2840

2845

2850

2855

2860

2865

2870

2875

2880

2885

2890

2895

2900

2905

2910

2915

2920

2925

2930

2935

2940

2945

2950

2955

2960

2965

2970

2975

2980

2985

2990

2995

3000

3005

3010

3015

3020

3025

3030

3035

3040

3045

3050

3055

3060

3065

3070

3075

3080

3085

3090

3095

3100

3105

3110

3115

3120

3125

3130

3135

3140

3145

3150

3155

3160

3165

3170

3175

3180

3185

3190

3195

3200

3205

3210

3215

3220

3225

3230

3235

3240

3245

3250

3255

3260

3265

3270

3275

3280

3285

3290

3295

3300

3305

3310

3315

3320

3325

3330

3335

3340

3345

3350

3355

3360

3365

3370

3375

3380

3385

3390

3395

3400

3405

3410

3415

3420

3425

3430

3435

3440

3445

3450

3455

3460

3465

3470

3475

3480

3485

3490

3495

3500

3505

3510

3515

3520

3525

3530

3535

3540

3545

3550

3555

3560

3565

3570

3575

3580

3585

3590

3595

3600

3605

3610

3615

3620

3625

3630

3635

3640

3645

3650

3655

3660

3665

3670

3675

3680

3685

3690

3695

3700

3705

3710

3715

3720

3725

3730